

# Mehanička svojstva Al- (Nb, Mo, Ta, W) tankih filmova

**Tihomir CAR<sup>1)</sup>, Nikola RADIĆ<sup>1)</sup>, Miha ČEKADA<sup>2)</sup>, Petar PANJAN<sup>2)</sup> i Anton TONEJC<sup>3)</sup>**

- 1) Institut Ruder Bošković, Zavod za fiziku materijala (Ruder Bošković Institute)  
Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb,  
**Republic of Croatia**
- 2) Institut Jožef Stefan ( Jožef Stefan Institute),  
Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, **Slovenija**
- 3) Prirodoslovno matematički fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fiziku  
(Faculty of Science, University of Zagreb,  
Physics Department),  
Bijenička cesta 32, HR-10000 Zagreb,  
**Republic of Croatia**

tihomir.car@irb.hr

## Ključne riječi

*Amorfne slitine*  
*Magnetronsko raspršenje*  
*Mikrotvrdoća*  
*Naprezanje*

## Keywords

*Amorphous alloys*  
*Magnetron sputtering*  
*Microhardness*  
*Stress*

**Received (primljeno):** 2009-04-30

**Accepted (prihvaćeno):** 2011-09-25

Izvorno znanstveni članak

Tanki filmovi  $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{Mo}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{W}_{1-x}$  dobiveni su magnetronskom depozicijom na sobnoj temperaturi. Struktura filmova ispitana je rendgenskim zračenjem. Kod svih kombinacija ustanovljena je amorfna i kristalna faza te područja u kojem su kristalna i amorfna faza miješane. Debljine filmova i naprezanja mjerena su na profilometru. Prosječne debljine filmova kretale su se u rasponu od 325 do 400 nm za Al-(Nb, Mo, Ta) filmove dok je kod Al-W filmova debljina bila oko 2  $\mu\text{m}$ . Mikrotvrdoća je mjerena pri opterećenju 2 mN na uređaju za mjerenje mikro i nano-tvrdoće. Mikrotvrdoće AlW i AlTa filmova, u amorfnom području, više su od vrijednosti tvrdog elementa u kombinaciji (W, Ta).

## Mechanical Properties of Al - (Nb, Mo, Ta, W) Thin Films

Original scientific paper

The thin films of Al-(Nb, Mo, Ta, W) were prepared by the magnetron codeposition at room temperature. The average film thickness was from 325 to 400 nm, depending on the film composition. The structure of the as-deposited films was examined by the X-ray diffraction. The stress of the films was determined from the substrate deformation by the profilometer, and the microhardness (load 2mN) was examined by the micro- and nano-hardness device. For all the Al-(Nb, Mo, Ta) alloy compositions, the microhardness is predominantly under the influence of the harder element, and monotonically decreases with the increase of the aluminum content. The microhardness of the amorphous AlTa films was higher than the bulk value of a harder element (Ta) in the alloy. A simple empirical linear relationship between the Vickers hardness, the bulk value hardness of the transition metal (harder element) and the elastic energy fraction of the indentation deformation, was established.

## 1. Uvod

Zastupljenost i utjecaj amorfni materijala u modernim tehnologijama u posljednjih nekoliko godina kontinuirano raste. Prvenstveni razlog tome je široka lepeza mogućih primjena, bazirana na njihovim mehaničkim, električnim, magnetskim i elektro-kemijskim osobinama [1-2]. Posebno mjesto u tom kontekstu zauzimaju amorfne binarne slitine, kod kojih je primjerice uočena izuzetna mikrotvrdoća [3], otpornost na koroziju [4] ili termička stabilnost [5]. Prvenstveni razlog takvim svojstvima treba vjerojatno tražiti u načinu pripreme takvih slitina, gdje u uvjetima daleko od ravnoteže materijali tvore strukture znatno različite od konvencionalnih.

Kad govorimo o mehaničkim osobinama, tvrdoća je svakako jedan od najvažnijih parametara koji govori o otpornosti materijala na vanjske mehaničke utjecaje koji trajno oštećuju površinu poput utiskivanja, abrazije ili rezanja [6-7]. Sam način mjerenja tvrdoće (utiskivanje konusa u materijal) može odrediti tvrdoću kao otpornost materijala na prodor stranog tijela, što definira tvrdoću i kao otpornost materijala na lokalne plastične deformacije. Fizikalno, tvrdoća je ovisna i o elastičnim i o plastičnim svojstvima materijala te se u nekim situacijama može povezati s veličinama koje imaju jasne fizikalne predodžbe poput Youngova modula ili modula smicanja. Budući da različiti eksperimenti daju različite vrijednosti tvrdoće to

**Symbols/Oznake**

$H_V$  – tvrdoća po Vickersu  
– Vicker hardness

$D$  – dubina prodiranja,  $\mu\text{m}$   
– penetration depth

$\sigma$  – naprezanje, GPa  
– stress

$M_s$  – biaksijalni modul, GPa  
– biaxial modul

$E_s$  – Youngov modul, GPa  
– Young modul

$\nu_s$  – Poissonov omjer  
– Poisson ration

$\Delta E$  – relativni udio elastične energije, %  
– elastic energy fraction

je tvrdoća u velikoj mjeri ovisna i o načinu mjerenja, pa je uz rezultat uvijek potrebno naglasiti i metodu kojom je dobiven. Stoga, iako tvrdoća nije jedna od osnovnih osobina materijala, vrlo se često upotrebljava za njihovu karakterizaciju i služi kao važan parametar pri izboru materijala za različite upotrebe.

U ovom radu promatrat ćemo mehanička svojstva (tvrdoću, naprezanje) tankih filmova  $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{Mo}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{W}_{1-x}$  dobivenih u uvjetima daleko od ravnoteže (magnetronskom depozicijom), na sobnoj temperaturi.

## 2. Priprema i analiza uzoraka

Amorfni binarni tanki filmovi  $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}$  ( $95 \geq x \geq 20$ ),  $\text{Al}_x\text{Mo}_{1-x}$  ( $90 \geq x \geq 20$ ),  $\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}$  ( $95 \geq x \geq 20$ ),  $\text{Al}_x\text{W}_{1-x}$  ( $50 \geq x \geq 80$ ), dobiveni su magnetronskom depozicijom korištenjem eksperimentalnog uređaja za depoziciju Kurt J. Lesker CMS 18. Priprema je rađena na sobnoj temperaturi ( $\sim 295 \text{ K}$ ) pri radnom tlaku od  $\sim 0,67 \text{ Pa}$ , s konstantnim protokom radnog plina ( $\text{Ar} - 13$  do  $14 \text{ sccm}$ ). Uzorci su deponirani na kružnu podlogu promjera  $1 \text{ cm}$  koja je tijekom depozicije konstantno rotirana ( $10 \text{ rpm}$ ). Snaga magnetrona mijenjana je ovisno o sastavu filma. Primjerice,  $\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}$  slitine pripremane su kodepozicijom čistog aluminija (snaga u rasponu  $250 \text{ W} - 150 \text{ W}$ ), i čistog tantala (snaga u rasponu  $27 \text{ W}$  do  $360 \text{ W}$ ). Brzina depozicije na različite podloge (staklo, korund, safir, monokristalni silicij) bila je ovisno o sastavu  $0,17-0,35 \text{ nm/s}$ .

Struktura filmova ispitana je rendgenskim zračenjem pomoću Philips PW 1820 vertikalnog goniometra s monokromatskim  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Ustanovljeno je da su filmovi  $\text{AlNb}$  amorfni u području od  $30 \%$  do  $85 \%$  udjela aluminija, dok su potpuno kristalni filmovi  $\text{Al}_{95}\text{Nb}_5$  i  $\text{Al}_{20}\text{Nb}_{80}$ . Filmovi  $\text{AlMo}$  amorfni su u području od  $45 \%$  do  $85 \%$  udjela aluminija, a potpuno kristalni filmovi su  $\text{Al}_{90}\text{Mo}_{10}$  i  $\text{Al}_{40}\text{Mo}_{60}$ . Za  $\text{AlTa}$  amorfno je područje od  $40 \%$  do  $85 \%$  udjela aluminija, a kristalno  $\text{Al}_{95}\text{Ta}_5$  i  $\text{Al}_{40}\text{Ta}_{60}$ .  $\text{AlW}$  filmovi amorfni su u području od  $65 \%$  do  $80 \%$  udjela aluminija, a kristalni su uzorci  $\text{Al}_{60}\text{W}_{40}$  i  $\text{Al}_{50}\text{W}_{50}$ . Kod svih kombinacija između granica potpuno amorfni i kristalni filmova nalazi se područje u kojem su kristalna i amorfna faza miješane.

Debljine filmova i naprezanja mjerena su na instrumentu Rank Taylor Hobson Form Talysurf. Podloga korištena za mjerenje debljine i naprezanja bila je tanko staklo (podloga za mikroskope). Prosječna debljina filmova za  $\text{Al-Nb}$  iznosi  $325 \text{ nm}$ ,  $d(\text{Al-Mo}) = 385 \text{ nm}$ ,  $d(\text{Al-Ta}) = 400 \text{ nm}$  i  $d(\text{Al-W}) = 2 \mu\text{m}$ . Veća prosječna debljina  $\text{Al-W}$  filmova posljedica je duljeg vremena naprašivanja u magnetronu drugačije konstrukcije.

Mikrotvrdoća  $\text{Al-(Nb, Mo, Ta)}$  filmova (opterećenje  $2 \text{ mN}$ , vrijeme utiskivanja  $3 \text{ s}$ , vrijeme rasterećivanja  $3 \text{ s}$ ) mjerena je uređajem Fischerscope H100C. Uzorci za mjerenja mikrotvrdoće napravljeni su na podlozi od safira. Tijekom ciklusa utiskivanja, primijenjena sila rasla je od početne vrijednosti  $0,4 \text{ mN}$  do konačne vrijednosti  $2 \text{ mN}$ . Način mjerenja mikrotvrdoće  $\text{AlW}$  tankih filmova opisan je u [3].

## 3. Analiza mjerenja tvrdoće i naprezanja

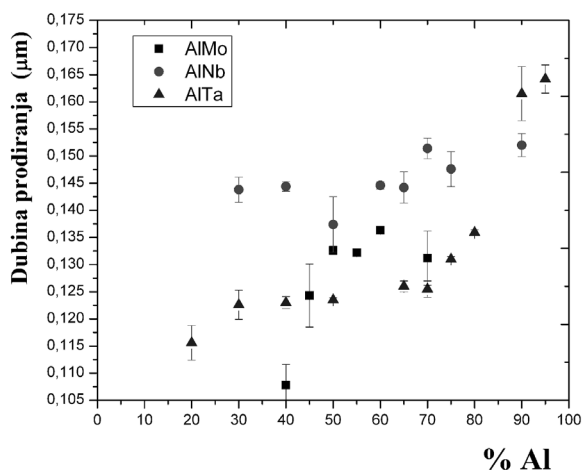
Vickersova tvrdoća materijala predstavljena je dobro poznatom formulom:

$$H_V = \text{konst.} \times P/d^2, \quad (1)$$

gdje je  $P$  primijenjeno opterećenje u nekoj točki materijala,  $d$  je dijagonala udubljenja stvorenog opterećenjem dok je  $H_V$  prosječni pritisak primijenjen na materijal. Za slučaj Vickersova testa s piramidalnim udubljenjem konstanta u gornjoj relaciji ima vrijednost  $1,8544$  dok su  $P$  i  $d$  izraženi u  $\text{kgf}$  i  $\text{mm}$  [Chicot et al. 1995]. Tako dobivena vrijednost za  $H_V$  ne može imati jedinstvenu vrijednost za pojedinu materijal budući da je tvrdoća ovisna o primijenjenom opterećenju.

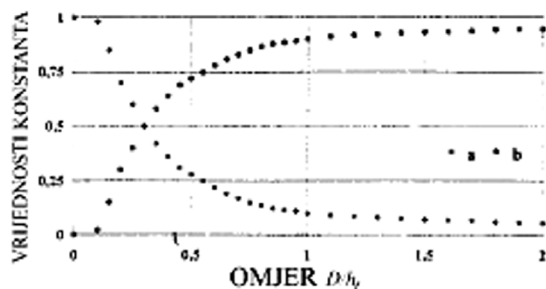
Za kompaktne, krute materijale gornje relacije su izravno primjenjive, međutim kad je kao u našem slučaju riječ o tankim filmovima, potrebno je u obzir uzeti činjenicu da podloga na koju je film nanesen ima različitu tvrdoću od samog filma, te je otpor prodiranju konusa u materijal posljedica kombinacija tvrdoće filma i podloge [9]. U tom slučaju tvrdoća kompozita  $H_K$  data je kombinacijom: tvrdoća filma  $H_F$  i podloge  $H_P$ :  $H_K = aH_F + bH_P$ , gdje je  $a + b = 1$ , i  $a$  varira od  $1$  za slučaj kad tvrdoća ne ovisi o podlozi, do  $0$  za slučaj kad je debljina

filma zanemariva u odnosu na dubinu prodiranja [10]. Za određivanje koeficijenata  $a$  i  $b$  razvijene su različite metode [8, 12-13], gdje je presudan omjer  $d/D$ , dubine prodiranja  $d$  i debljine filma  $D$ . Za promatrane materijale općenito se može reći da, ako je dubina prodiranja veća od  $1/4$  debljine filma, mora se uračunati i utjecaj podloge. Rezultati dubine prodiranja za Al-(Nb, Mo, Ta) tanke filmove dati su na slici 1. Usporedbom rezultata sa slike 1 i poznatih debljina dobivamo da je kod Al-(Nb, Mo, Ta) filmova omjer dubine prodiranja i debljine filma približno između  $1/4$  i  $1/2$ , te je potrebno uračunati i utjecaj podloge. Kod promatranih kombinacija dobivaju se vrijednosti od 0,4 do 0,5 za  $a$ , te od 0,5 do 0,6 za  $b$ , što je prikazano na slici 2. Poznavajući tvrdoću podloge te vrijednosti  $H_K$ ,  $a$  i  $b$  dobivamo tvrdoće čistih filmova prikazane na slici 3. Zbog znatno veće debljine i manje dubine prodiranja kod Al-W filmova nije bilo potrebe za korekcijom tvrdoće uslijed utjecaja podloge, stoga su rezultati za Al-W prikazani posebno na slici 4.



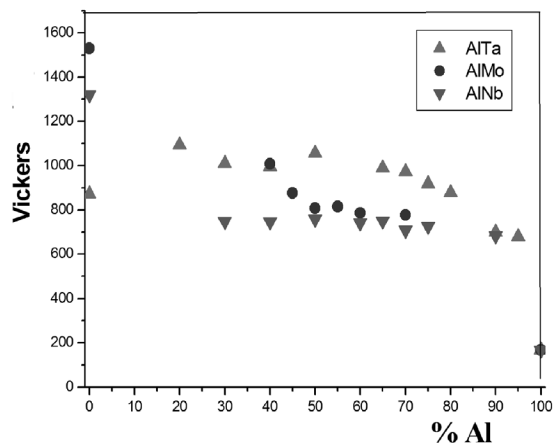
**Slika 1.** Dubine prodiranja u Vickersovom testu s piramidalnim udubljenjem pri opterećenju 2 mN za Al-(Nb, Mo, Ta) tanke filmove

**Figure 1.** Penetration depth (Vickers test with pyramidal indenter at 2 mN load) of Al-(Nb, Mo, Ta) thin films



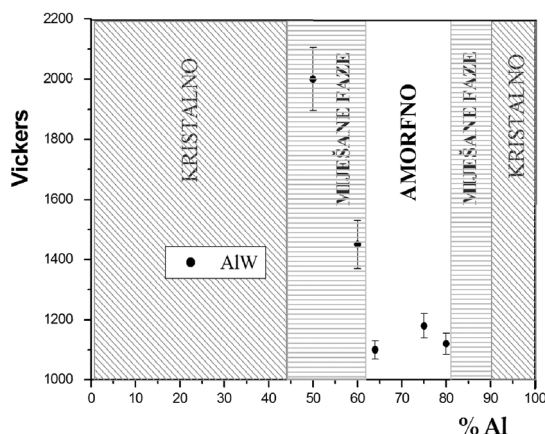
**Slika 2.** Izračun koeficijenata  $a$  i  $b$  iz omjera dubine prodiranja i debljine filma ( $D/h_f$ ) [8]

**Figure 2.** The  $a$  and  $b$  coefficients calculated from the penetration depth / film thickness ratios ( $D/h_f$ ) [8]



**Slika 3.** Tvrdoće filmova ovisno o udjelu aluminija - mjereno prema Vickersu

**Figure 3.** Vickers hardness (at 2 mN load) of Al-(Nb, Mo, Ta) thin films deposited on sapphire substrates vs. Al concentration



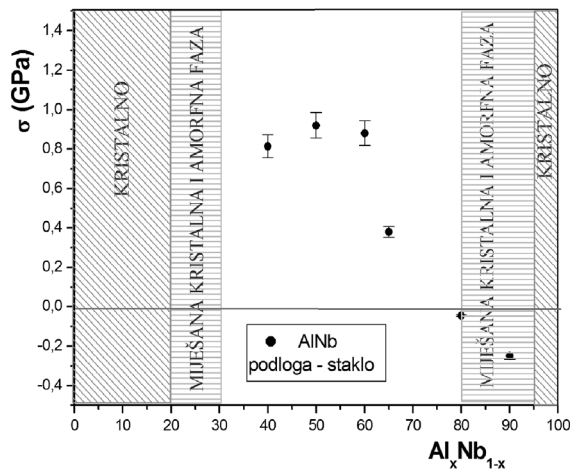
**Slika 4.** Tvrdoće Al-W filma ovisno o udjelu aluminija - mjereno prema Vickersu

**Figure 4.** Vickers hardness of Al-W thin films deposited on sapphire substrates vs. Al concentration

Naprezanja u filmu izračunata su uz pomoć Stoneyeve formule [Freund et al. 2003]:

$$\sigma_m = \frac{M_s h_s^2}{6 h_f} \left( \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right), \quad (2)$$

gdje je biaksijalni modul  $M_s = E_s / (1 - \nu_s)$ , ( $E_s$  je Youngov modul dok je  $\nu_s$  Poissonov omjer podloge),  $h_s$  i  $h_f$  su debljine podloge odnosno filma, dok su  $\rho_1$  i  $\rho_2$  zakrivljenosti površine podloge prije i nakon depozicije,  $\rho_1 \gg \rho_2$ . Primjer izračunatih rezultata naprezanja za AlNb tanke filmove dat je na slici 5.



**Slika 5.** Primjer naprezanja za amorfni AlNb film. Kod AlNb filmova s prelaskom iz amornog područja u područje miješane amorfne i kristalne faze vlačna naprezanja prelaze u tlačna

**Figure 5.** Stress results for the AlNb thin films deposited on thin glass substrates as a function of composition

#### 4. Veza naprezanja i tvrdoće

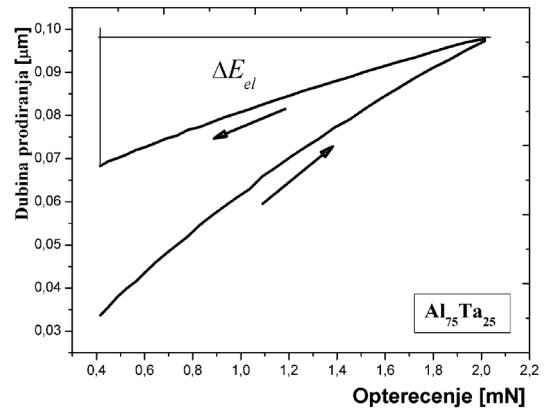
Ukupna energija pohranjena u nekom materijalu može se razlučiti na elastični i plastični doprinos;  $E_{uk} = E_{el} + E_{pl}$ . Relativni udio plastične energije u ukupnoj tada je  $\Delta E_{el} = E_{el}/E_{uk}$ . Udio elastične energije u našem je slučaju izračunat izravno iz Martensove metode mjerenja tvrdoće (slika 6). Plastičnu energiju deformacije predstavlja područje između krivulja opterećenja i rasterećenja te je za potpuno elastične deformacije (Hookeov zakon) jednaka nuli. Elastična energija deformacije data je područjem između krivulje rasterećenja i linije maksimalne deformacije te je za potpuno plastičnu deformaciju jednaka nuli. Izračunati udjeli elastične energije Al-(Nb, Mo, Ta) tankih filmova ovisno o udjelu aluminija dati su na slici 7, dok su dobivene vrijednosti Youngova modula date na slici 8.

Vickersova tvrdoća i udio elastične energije Al-(Nb, Mo, Ta) tankih filmova korelirani su uz pomoć jednostavne linearne relacije:

$$H_V = H_0 + k \Delta E_{el}, \quad (3)$$

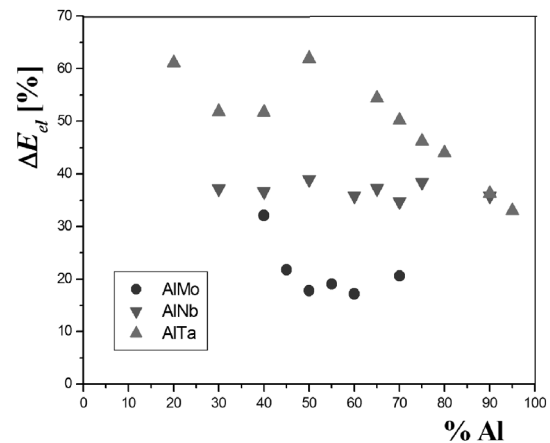
gdje je  $H_0$  tvrdoća neovisna o elastičnom udjelu u materijalu, dok konstanta  $k$  mora na neki način biti vezana uz elastična svojstva materijala (slika 9). Prilagođeni parametri korelacije  $H_0$  i  $k$  dati su tabeli 1. Omjer Vickersove tvrdoće tvrdog elementa u kombinaciji (Nb, Mo, Ta) i dobivene konstante  $H_0$  praktično je konstantan za sve promatrane kombinacije:

$$H_V (\text{tvrđeg elementa u kombinaciji}) = H_0 \times (3,60 \pm 0,15). \quad (4)$$



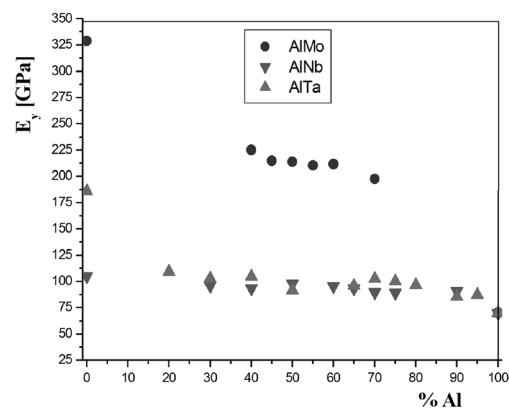
**Slika 6.** Primjer krivulje opterećenje-rasterećenje za izračun udjela elastične energije kod Al<sub>75</sub>Ta<sub>25</sub> tankog filma

**Figure 6.** A schematic load-unload displacement curve in an indentation experiment, used for calculation of elastic energy for Al<sub>75</sub>Ta<sub>25</sub> thin film deposited on sapphire substrates



**Slika 7.** Elastične energije u ukupnoj energiji deformacije (elastična + plastična)

**Figure 7.** Elastic energy fraction of Al-(Mo, Nb, Ta) thin films as a function of Al concentration



**Slika 8.** Youngov modul Al-(Nb, Mo, Ta) tankih filmova u ovisnosti o sastavu binarne slitine

**Figure 8.** Young modul of Al-(Nb, Mo, Ta) thin films deposited on sapphire substrates vs. Al concentration

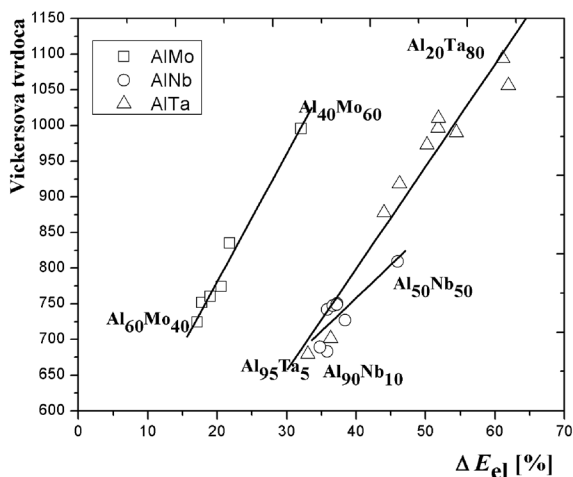


Konstanta  $k$  može se dovesti u vezu s naprezanjem u filmu preko udjela elastične energije (slika 10), odnosno ranije definiranog biaksijalnog modula  $M$  tvrdog elementa:

$$M(\text{tvrdog elementa u kombinaciji}) = k \times (21 \pm 2). \quad (5)$$

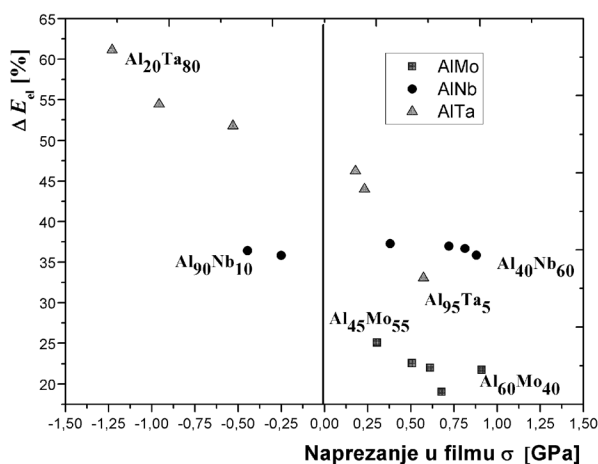
Na taj način možemo dobiti približnu vrijednost Vickersove tvrdoće Al-(Nb, Mo, Ta) tankih filmova u funkciji mehaničkih konstanti tvrdog elementa:

$$H_V \approx (H_{\text{bulk}}/3,60) + (M/21) \times \Delta E_{\text{el}}. \quad (6)$$



**Slika 9.** Vickersova tvrdoća u ovisnosti o udjelu elastične energije deformacije za Al-(Nb, Mo, Ta) tanke filmove

**Figure 9.** The Vickers hardness normalized to the elastic energy fraction as a function of the Al concentration in the Al-(Mo, Nb, Ta) thin films



**Slika 10.** Udio elastične energije kao funkcija naprezanja u filmu za Al-(Nb, Mo, Ta) tanke filmove

**Figure 10.** Elastic energy fraction as a function of stress in the Al-(Mo, Nb, Ta) thin films

**Tablica 1.** Izračunate vrijednosti  $H_0$  i  $k$  u suglasju s relacijom (1). Vrijednosti Vickersove tvrdoće ( $H_{\text{bulk}}$ ), Youngova modula ( $E$ ), i biaksijalnog modula ( $M$ ) tvrdog elementa (Mo, Nb, Ta) u kombinaciji

**Table 1.** Calculated values of  $H_0$  and  $k$  according to the formula 1. Bulk values of Vickers hardness ( $H_{\text{bulk}}$ ), Young moduli ( $E$ ) and biaxial moduli ( $M$ ) of harder element (Mo, Nb, Ta) in binary alloys

Uzorak / Sample	$H_0$	$k$	$H_{\text{bulk}}$	$E$ , GPa	$M$ , GPa
AlMo	423	21	1530	329	477
AlNb	385	9	1320	105	175
AlTa	226	14	873	186	282

## 5. Zaključak i sažetak

Tanki filmovi Al-(Nb, Mo, Ta) dobiveni su magnetronskom depozicijom na sobnoj temperaturi. Sastav filmova kontroliran je parametrima na uređaju (snaga, struja), dok je struktura filmova ispitivana rendgenskom difrakcijom. Naprezanja u AlMo i AlNb uzorcima (podloga tanko staklo) su dominantno vlačnog tipa dok u AlTa (podloga tanko staklo) naprezanja su dominantno tlačna. Mikrotvrdoće AlMo i AlTa filmova (podloga safir), u amorfnom području, više su od vrijednosti tvrdog elementa u kombinaciji (W, Ta). Kod svih filmova tvrdoća je dominantno pod utjecajem tvrdog elementa i kontinuirano opada s povećanjem udjela aluminija. Udio elastične energije u tvrdoći kreće se od približno 20 % kod AlMo do 60 % kod AlTa filmova. Tvrdoća filmova linearno raste s udjelom elastične energije i porastom udjela tvrdog elementa u kombinaciji.

Za Al-(Nb, Mo, Ta) tanke filmove uspostavljena je jednostavna linearna veza između poznatih mehaničkih svojstava tvrdog elementa u kombinaciji i mjerenih vrijednosti Vickersove tvrdoće binarne slitine. Doprinos plastične deformacije mikrotvrdoći vezan je uz vrijednost tvrdoće tvrdog elementa u binarnoj slitini, dok je doprinos elastične deformacije vezan uz naprezanja u filmu koja nastaju tijekom depozicije. Budući da tlačna naprezanja povećavaju elastičnu energiju pohranjenu u materijalu, doprinos elastične deformacije tvrdoći je veći i materijal je tvrdi. Suprotno, vlačna naprezanja disipiraju elastičnu energiju čime se tvrdoća materijala smanjuje. Udio elastične energije u Al-(Ta, Nb) slitinama je relativno visok i tvrdoća je dominantno pod utjecajem naprezanja u filmu. Kod AlMo binarnih kombinacija udio elastične energije je relativno malen i tvrdoća slitine je određena visokom vrijednošću Vickersove tvrdoće ( $H_{\text{bulk}}$ ) molibdena.

**LITERATURA**

- [1] RADIĆ, N.; CAR, T.; TONEJC, A.; IVKOV, J.; STUBIČAR, M.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.: *Physics and Technology of Thin Films*, ed. by A.Z. Moshfegh, H.V. Kanel, S.C. Kashyap, M. Wuttig, (World Scientific Publishing; Singapore), (2004), 101-118.
- [2] MASUMOTO, T.; HASHIMOTO, K.: *Rapidly Quenched and Metastable Materials*, Part I, ed., Elsevier Science, Tokyo, 1994.
- [3] STUBIČAR, M.; TONEJC, A.; RADIĆ, N.: *Vacuum*, 61 (2001), 309-316.
- [4] METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; RADIĆ, N.; GRUBAČ, Z.; TONEJC, A.: *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 2387-2487.
- [5] CAR, T.; RADIĆ, N.; IVKOV, J.; BABIĆ, E.; TONEJC, A.: *Appl. Phys. A*, 68 (1999), 69-73.
- [6] TABOR, D.: *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1951).
- [7] PANJAN, M.; ČEKADA, M.: *Vakuumist*, 25/3 (2005), 9-15.
- [8] CHICOT, D.; LESAGE, J.: *Thin Solid Films*, 254 (1995), 123-130.
- [9] MANIKA, I.; MANIKS, J.: *Thin Solid Films*, 208 (1992), 223-227.
- [10] BUCKLE, H.: *The Science of Hardness Testing and its Research Applications*, editors J.W.
- [11] WESTBTOOK, H.: *Conrad, American Society of Metals*, 1973.
- [12] JONSSON, B.; HOGMARK, S.: *Thin Solid Films*, 114 (1984), 257-261.
- [13] BURNETT, P.J.: *D.S Rickerby Thin Solid Films*, 148 (1987), 41-45.
- [14] FREUND, L.B.; SURESH, S.: *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, 2003.